

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Alina STASIEWICZ

**Reakcje Ni^{+2} , Fe^{+2} i Co^{+3} z α -nitrozo- β -naftolem w ciekłym amoniaku
rodanku amonu**

**Химические реакции Ni^{+2} , Fe^{+2} и Co^{+3} с α -нитрозо- β -нафтолом
в жидком $NH_4NCS \cdot nNH_3$**

**Reaktionen von Ni^{+2} , Fe^{+2} und Co^{+3} mit α -Nitroso- β naphthol
in flüssigem $NH_4NCS \cdot nNH_3$**

W jednej z poprzednich prac wykazano, że jon Co^{+2} w roztworze ciekłego amoniaku rodanku amonu (ARA) daje falę o $E_{1/2} = -1,4$ V mierzonym wobec spoczynkowej elektrody rtęciowej [1]. W przypadku dodania do wspomnianego roztworu α -nitrozo- β -naftolu fala o $E_{1/2} = -1,4$ V niknie, pojawia się na jej miejsce druga fala w zakresie potencjałów bardziej dodatnich, jej $E_{1/2} = -0,4$ V. Ta nowa fala jest dobrze wykształcona, posiada silne maksimum, które łatwo ulega sfluwieniu 0,05% roztworem żelatyny. Sam α -nitrozo- β -naftol daje falę, której początek znajduje się w zakresie anodowo-katodowym [5].

Badania spektrofotometryczne wykazały, iż fali Co^{+2} o $E_{1/2} = -0,4$ V odpowiada powstawanie związku, w którym stosunek $Co : HX = 1:1$ (HX- α -nitrozo- β -naftol [5]).

Jak z tego widać, reakcja pomiędzy jonami Co^{+2} a α -nitrozo- β -naftolem zachodzi w roztworach ARA inaczej niż w roztworach wodnych. Postanowiliśmy dlatego przeprowadzić analogiczne pomiary z jonami Ni^{+2} , Fe^{+2} i Co^{+3} . Jon Fe^{+3} jak stwierdzono w poprzedniej pracy w ARA ulega redukcji do Fe^{+2} [3].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do pomiarów polarograficznych zastosowano jak uprzednio polarograf Heyrowskiego V 301, wewnętrzną anodę rtęciową oraz kropłową katodę o $m = 2,852$ mg i $t = 3,2$ sek.

Pomiary spektrofotometryczne wykonywano na spektrofotometrze Hilgera „Uvispek” w naczynkach kwarcowych.

Roztwór $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ przygotowano przez rozpuszczenie bezwodnej soli w ciekłym ARA będącym zarówno rozpuszczalnikiem, jak i roztworem podstawowym. Sposób otrzymywania $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ i ARA podany był w jednej z poprzednich prac [3]. Stężenie roztworu Ni^{+2} wynosiło od $1 \cdot 10^{-3}$ do $9 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Badane roztwory soli żelaza sporządzono przez rozpuszczenie $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ w ARA. Preparatu $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ nie udało nam się otrzymać. Roztwory te zawierały obok jonów Fe^{+2} również jony Fe^{+3} .

Roztwór Co^{+3} uzyskiwano przez rozpuszczenie bezwodnego preparatu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NCS})_3$ własnej produkcji otrzymanego według przepisu podanego w literaturze [2].

α -nitrozo- β -naftol (produkcji F. O. Ch. — Gliwice) suszono w eksykatorze nad stęż. H_2SO_4 .

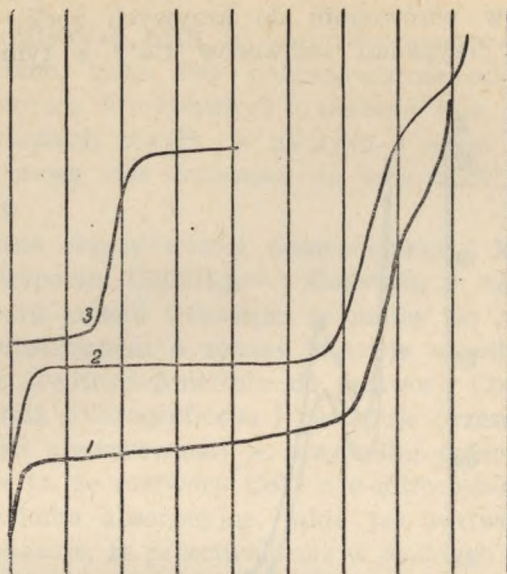
Fioletowe roztwory $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ z α -nitrozo- β -naftolem zabarwiają się na brunatno, bez wydzielenia osadu. Krzywa redukcji polarograficznej tych roztworów różni się od krzywej redukcji roztworów $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ jedynie obecnością fali (z początkiem w zakresie anodowym), odpowiadającej redukcji α -nitrozo- β -naftolu (ryc. 1, krzywa 2). Redukcja $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$ następuje przy $E_{1/2} = -1,22$ V [1].

Żółte roztwory Fe^{+2} po zadaniu α -nitrozo- β -naftolem zmieniały zabarwienie na intensywnie zielone. Otrzymane krzywe polarograficzne tych roztworów wykazują obecność dobrze wykształconej fali o $E_{1/2}$ ok. $-0,4$ V (ryc. 1, krzywa 3). Taką samą falę polarograficzną otrzymuje się również w przypadku wprowadzenia jonów Fe^{+2} czy też jonów Co^{+2} do roztworów $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ zawierających α -nitrozo- β -naftol. Wysokość otrzymanej fali zależy od stężenia wprowadzonych jonów.

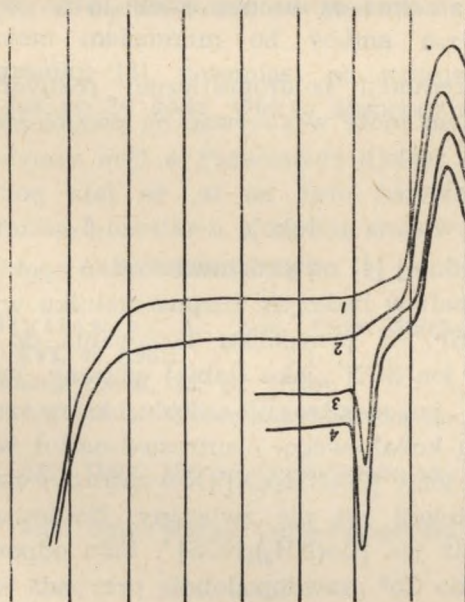
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ w ARA ulega dwustopniowej polarograficznej redukcji, pierwsza fala jest w zakresie anodowo-katodowym, druga fala polarograficzna odpowiada redukcji $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$ przy $E_{1/2} = -1,4$ V (ryc. 1, krzywa 1).

Jeżeli do żółtego roztworu, zawierającego $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NCS})_3$, dodać α -nitrozo- β -naftol, roztwór stopniowo zabarwia się na kolor pomarańczowoczerwony. Otrzymany polarogram zawiera falę przy ok. $-0,2$ V, która znika jednak dość szybko, a pojawia się nowa fala z dużym maksimum dobrze tłumionym żelatyną. Położenie jej odpowiada fali otrzymywanej w przypadku polarografowania roztworów Co^{+2} i Fe^{+2} z α -nitrozo- β -naftolem (ryc. 2).

Pomiary widma absorpcyjnego wykonane po upływie 24 godz. od chwili zmieszania roztworów Co^{+3} z α -nitrozo- β -naftolem nie wykazują

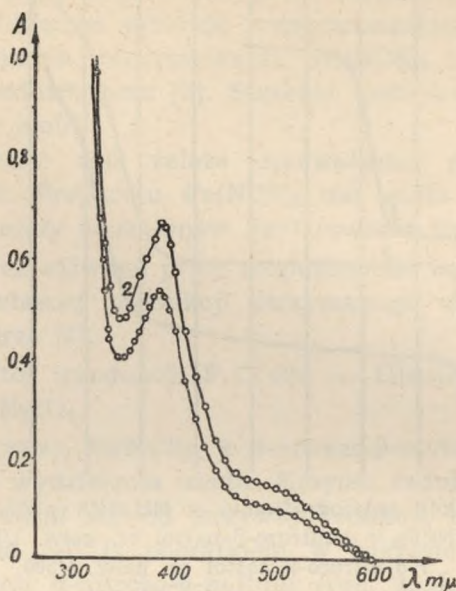


Ryc. 1. Krzywe redukcji polarograficznej w $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$; 1 — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ cz. galw. 1/500., 2 — $\text{Ni}(\text{NCS})_2 + \alpha$ -nitrozo- β -naftol cz. galw. 1/300., 3 — $\text{Fe}(\text{NCS})_2 + \alpha$ -nitrozo- β -naftol cz. galw. 1/500



Ryc. 2. Krzywe redukcji polarograficznej roztworów otrzymanych przez zmieszanie $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ z roztworem α -nitrozo- β -naftolu przy czułości galwan. 1/500

żadnych różnic w porównaniu do krzywych spektrofotometrycznych otrzymanych w przypadku roztworów Co^{+2} z tymże odczynnikiem (ryc. 3).



Ryc. 3. Widma absorpcji otrzymane po 24 godz. od czasu zmieszania roztworu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ z roztworem α -nitrozo- β -naftolu w $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$

Podobieństwo redukcji polarograficznej roztworów Co^{+2} i Fe^{+2} z α -nitrozo- β -naftolem może wskazywać na podobieństwo przebiegającej w tych roztworach reakcji chemicznej, a tym samym na podobieństwo otrzymywanych połączeń oraz na to, że fala polarograficzna o $E_{1/2}$ ok. $-0,4$ V jest wywołana redukcją α -nitrozo- β -naftolu.

W pracy poprzedniej [4] na podstawie badań spektrofotometrycznych stwierdzono, że kobalt w badanym rozpuszczalniku występuje w postaci jonu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^+$. W przypadku dodawania do takiego roztworu α -nitrozo- β -naftolu jon SCN' , jako słabiej wiązany, jest prawdopodobnie podstawiany przez jon α -nitrozo- β -naftolu, który zostaje wbudowany w sferę kompleksu kobaltowego. α -nitrozo- β -naftol w nowo powstałym w tych warunkach jonie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^+$ (X - α -nitrozo- β -naftol bez jonu H^{+1}) ulega trudniej redukcji niż nie związany. Natomiast sam jon ulega redukcji trudniej niż jon $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^+$. Fala odpowiadająca redukcji jonu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^+$ do Co^0 prawdopodobnie przypada w zakresie redukcji samego rozpuszczalnika. Na polarogramach roztworów $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^+$ fala redukcji $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$ nie jest widoczna.

Jon Ni^{+2} w roztworze ARA w obecności α -nitrozo- β -naftolu daje, jak już wspomniano, tylko fale polarograficzne odpowiadające tym dwóm depolaryzatorom. Wytłumaczyć to możemy tym, że jon $Ni(NH_3)_6^{+2}$ jest w tych warunkach trwały, w związku z czym mocno związane NH_3 drobiny nie mogą ulec wymianie na jony SCN' i dalej na jony α -nitrozo- β -naftolu.

Otrzymane różne obrazy widma absorpcyjnego i krzywych polarograficznych w przypadku $Co(NH_3)_6^{+3}$ i $Co(NCS)_2$ w roztworze ciekłego amoniaku rodanku amonu wskazują, że mamy do czynienia w tych przypadkach z substancjami o różnej budowie chemicznej. Natomiast to, że po dodaniu α -nitrozo- β -naftolu do roztworu $Co(NH_3)_6^{+3}$ pojawia się nieregularna fala polarograficzna i następuje przesunięcie pierwszej fali na miejsce fali obserwowanej w przypadku polarografowania roztworów Co^{+2} oraz to, że roztwory Co^{+3} z α -nitrozo- β -naftolem dają po pewnym czasie widmo absorpcyjne, takie jak roztwory Co^{+2} z tym odczynnikiem, wskazuje, że przeciwnie niż w wodnych roztworach amoniaku nie następuje utlenienie Co^{+2} do Co^{+3} , ale redukcja kobaltu (III) i w efekcie tworzy się jon $[Co(NH_3)_5NCS]'$. Sam mechanizm tej redukcji jest trudny do wytłumaczenia. Rolę reduktorów odgrywać mogą jony SCN' , a sam α -nitrozo- β -naftol tylko rolę czynnika katalizującego. Za takim przebiegiem przemawia obserwowane widmo absorpcyjne roztworu $Co(NH_3)_6^{+3}$ w ARA, które nie ulega zmianie po kilku dniach i różni się położeniem maksimum od widma roztworów $Co(NCS)_2$ w tymże rozpuszczalniku [4], natomiast po wprowadzeniu roztworu α -nitrozo- β -naftolu już po 24 godz. widma absorpcyjne obu roztworów są takie same.

PISMIENICTWO

1. Hubicki W., Stasiewicz A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XVI**, 53 (1961).
 2. Miolati A.: Z. anorg. Chem., **23**, 241 (1900).
 3. Stasiewicz A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIV**, 49 (1959).
 4. Stasiewicz A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XVI**, 63 (1961).
 5. Stasiewicz A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XVI**, 75 (1961).
-

РЕЗЮМЕ

На основании проведенных исследований химической реакции Ni^{+2} , Fe^{+2} и Co^{+3} с α -нитрозо- β -нафтолом установлено, что в жидком аммиакате роданида аммония, происходит восстановление $Co^{+3} \rightarrow Co^{+2}$. Полученные ионы Co^{+2} так же как и Fe^{+2} дают комплексные соединения с одной молекулой α -нитрозо- β -нафтола.

Комплексный ион $Ni(NH_3)_6^{+2}$ в исследуемом растворителе имеет очень сильно связанные молекулы NH_3 и с α -нитрозо- β -нафтолом реакции не дает.

ZUSAMMENFASSUNG

An Hand der in Bezug auf die Reaktion von Ni^{+2} , Fe^{+2} , und Co^{+3} α -Nitroso- β -naphtol durchgeführten Untersuchungen stellten die Autoren fest, dass im flüssigen Ammoniumrhodanidammoniakat Co^{+3} zu Co^{+2} reduziert wird, und ähnlich wie Fe^{+2} ein Komplexion liefert, in dessen Zusammensetzung das α -Nitroso- β -naphtol-Ion gehört.

Da das Ni^{+2} -Ion fest gebundene NH_3 -Teilchen besitzt, liefert es solch eine Reaktion nicht.